

© EPODOC / EPO

- PN - JP55049862 A 19800410
 PD - 1980-04-10
 PR - JP19780122521 19781006
 OPD - 1978-10-06
 TI - (A)
 NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY
 AB - (A)
 PURPOSE: To improve applicative ratio of active materials by using positive electrode which has respectively specified granular diameters of manganese dioxide, carbon particle, and polytetrafluoroethylene mixed in specified weight ratio. CONSTITUTION: Compound in positive electrode 1 is made by mixing 65-95wt% of manganese dioxide in less than 30µm of average granular diameter, 20-3wt% of carbon particle in less than 5µm of average granular diameter, 15-2wt% of polytetrafluoroethylene particle in less than 3µm of average granular diameter. Particularly compatible composition is made by 80-93wt% of manganese dioxide particle with average granular diameter of 0.1-3.0µm, 10-4wt% of carbon particle with average granular diameter of 0.05-5µm, 10-3wt% of polytetrafluoroethylene particle with average granular diameter of 0.01-3µm. And for example, a battery is shaped by using lithium as a negative electrode active material 2 and by using organic electrolyte dissolved 1mol/l of lithium perchlorate into the mixed solvent in 1: 1 of volumetric ratio of propylene carbonate and 1, 2-dimethoxyethane.
- IN - (A)
 TAMURA KOUKI; KAHARA TOSHIKI; HORIBA TATSUO; EBATO NOBORU
 PA - (A)
 HITACHI LTD; HITACHI CHEMICAL CO LTD
 EC - H01M4/06
 IC - (A)
 H01M4/62; H01M6/16
- © WPI / DERWENT
- TI - Non-aq. electrolyte battery - includes light metal cathode active material and anode compsn. contg. manganese di:oxide, carbon powder and PTFE powder
 PR - JP19780122521 19781006; JP19830194742 19801010
 PN - JP55049862 A 19800410 DW198021 000pp
 - JP61049790B B 19861031 DW198648 000pp
 PA - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD
 - (HITA) HITACHI LTD
 IC - H01M4/06 ;H01M6/16
 AB - J55049862 Non-aqueous electrolyte battery includes light-metal cathode active material, and anode material comprising a mixt. of MnO₂ powder (average particle dia. ≤30 µm), 65-95 wt. % + C powder (average particle dia. ≤5 µm), 20-3 wt. % + PT-FE powder (average particle dia. ≤3 µm), 15-2 wt. %. The electrolyte comprises inorganic salt of the cathodic active material and is dissolved in the cathodic active material. Utility rate of MnO₂ is improved, (almost 100%).
 - In an example MnO₂ having been dehydrated by heating at 380 plus-or-minus 10 degrees C having dia. ≤30 µm had good discharge property, where MnO₂, C, PTFE were mixed at a rate 85 : 8 : 7 by wt. Carbon powder having dia. ≤5 µm had good discharge property, where 5 µm dia. MnO₂ and 1 µm dia. PTFE were used. PTFE having dia. ≤3 µm had good discharge property, where K µm MnO₂ and 1 µm carbon were used.
- OPD - 1978-10-06
 AN - 1980-37295C [21]
- © PAJ / JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PN - JP55049862 A 19800410
 PD - 1980-04-10
 AP - JP19780122521 19781006
 IN - TAMURA KOKI; others: 03
 PA - HITACHI LTD; others: 01
 TI - NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY
 AB - PURPOSE: To improve applicative ratio of active materials by using positive electrode which has respectively specified granular diameters of manganese dioxide, carbon particle, and polytetrafluoroethylene mixed in specified weight ratio.
 - CONSTITUTION: Compound in positive electrode 1 is made by mixing 65-95wt% of manganese dioxide in less than 30µm of average granular diameter, 20-3wt% of carbon particle in less than 5µm of average granular diameter, 15-2wt% of polytetrafluoroethylene particle in less than 3µm of average granular diameter. Particularly compatible composition is made by 80-93wt% of manganese dioxide particle with average granular diameter of 0.1-3.0µm, 10-4wt% of carbon particle with average granular diameter of 0.05-5µm, 10-3wt% of polytetrafluoroethylene particle with average granular diameter of 0.01-3µm. And for example, a battery is shaped by using lithium as a negative electrode active material 2 and by using organic electrolyte dissolved 1mol/l of lithium perchlorate into the mixed solvent in 1: 1 of volumetric ratio of propylene carbonate and 1, 2-dimethoxyethane.
 I - H01M4/06 ;H01M4/62 ;H01M6/16

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—49862

⑬ Int. Cl.³

H 01 M 4/06
4/62
6/16

識別記号

庁内整理番号

6821—5H
6821—5H
6821—5H

⑭ 公開 昭和55年(1980)4月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 非水電解液電池

⑯ 特 願 昭53—122521

⑰ 出 願 昭53(1978)10月6日

⑱ 発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 加原俊樹

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 江波戸昇

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉓ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目1番
1号

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 非水電解液電池

特許請求の範囲

1. 軽金属を負極活物質とする非水電解液電池において、平均粒径30 μ m以下の二酸化マンガン粉末65～95重量%に平均粒径5 μ m以下の炭素粉末20～30重量%および平均粒径3 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粉末15～20重量%を混合したものを正極合剤とし、該負極活物質の無機塩を有機溶媒に溶解したものを電解液とすることを特徴とする非水電解液電池。
2. 特許請求の範囲第1項において、二酸化マンガン粉末の平均粒径が0.1～30 μ m、炭素粉末の平均粒径が0.05～5 μ m、ポリテトラフルオロエチレン粉末の平均粒径が0.01～3 μ mであることを特徴とする非水電解液電池。
3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、正極合剤中の二酸化マンガンの配合割合を重量比で80～93%、炭素粉末を10～4%、ポリテトラフルオロエチレン粉末を10～3%と

したことを特徴とする非水電解液電池。

4. 特許請求の範囲第1項または第2項において、軽金属の負極活物質がリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、あるいはこれらの合金であることを特徴とする非水電解液電池。
5. 特許請求の範囲第1項または第2項において、軽金属の負極活物質がリチウム、あるいはリチウムとアルミニウムの合金であることを特徴とする非水電解液電池。
6. 特許請求の範囲第1項または第2項において、非水電解液がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルあるいはこれらの混合溶液からなる有機溶媒に、負極活物質に該当する軽金属の過塩素酸塩あるいはホウフッ化物を溶解したものであることを特徴とする非水電解液電池。
7. 特許請求の範囲第5項において、非水電解液がプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシ

シエタンの等量混合溶媒に過塩素酸リチウムを 1 mol/l 溶解したものであることを特徴とする非水電解液電池。

発明の詳細な説明

本発明はリチウムやナトリウムなどの軽金属を負極活物質に用いる電池に係り、とくにすぐれた性能を有する正極を備えた非水電解液電池に関する。

リチウムやナトリウムなどの軽金属を負極活物質として用いる電池では、水溶液系の電解液を用いることができないので、非水系の電解液、すなわち有機溶媒に無機塩を溶解したものが用いられている。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどが、また無機塩としてはリチウムやナトリウムなどの過塩素酸塩やホウフッ化物などが主として用いられている。正極活物質としては、金属酸化物、ハロゲン化物、過塩素酸塩などを用いることができるが、これらの物質のうちで

(3)

炭素粉末や結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末の粒径の影響が考えられる。従来の電池では二酸化マンガン粉末の平均粒径は 40 μm 以上、炭素粉末は 15 μm 以上、ポリテトラフルオロエチレン粉末は 10 μm 以上であつた。本発明は、これらの粉末の最適粒径を限定し、二酸化マンガンの利用率を 93 % 以上に向上させるものである。

本発明の目的は、正極活物質として二酸化マンガンを用いる非水電解液電池の上記した欠点を除去し、すぐれた放電容量を示す非水電解液電池を提供することにある。

本発明は正極活物質である二酸化マンガンのもつ電気容量をもつとも有効に取り出すために二酸化マンガン粉末、炭素粉末、およびポリテトラフルオロエチレン粉末の最適な粒径を見い出したものである。すなわち、正極活物質である二酸化マンガン粉末の平均粒径を 30 μm 以下、導電剤である炭素粉末の平均粒径を 5 μm 以下、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン粉末の平均粒径

(5)

特開昭55-49362(2)

二酸化マンガンを正極活物質に用いる電池には、放電電圧が平坦、有機電解質に対して安定、二酸化マンガンの値段が安い、という利点がある。したがつて、二酸化マンガンは優れた正極活物質であるといえる。二酸化マンガンは $3.5 \times 10^2 \sim 4.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を有しており、電気伝導性は悪い。したがつて、二酸化マンガンに正極活物質として用いる場合には、導電剤、あるいは必要に応じてこれらの両者を結着させる結着剤を混合する必要がある。導電剤としては、金属の粉末や炭素粉末が適するが、電池の軽量化および値段の点から、炭素粉末が最適であると考えられる。また、結着剤としては、非水の有機電解質に対して安定なものがよく、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂が適する。ところで、正極活物質として用いられる二酸化マンガンはすべて電池反応に利用されることが理想であるが、これまでは約 70 % の利用率しか得られないという欠点があつた。この原因としては、二酸化マンガン粉末の粒径、あるいは混合する導電剤としての炭

(4)

を 3 μm 以下にすると、二酸化マンガンの利用率は 93 % 以上になる。

二酸化マンガンの利用率が向上する理由としては、(1)用いた二酸化マンガン粉末の粒径が小さいために、二酸化マンガンの内部にまで電気化学的反応が進む、(2)用いた炭素粉末が微細なために、二酸化マンガン粉末と均一に混合され、正極合剤内の電気伝導性を向上させる、(3)用いたポリテトラフルオロエチレン粉末が微細なために、二酸化マンガン粉末、および炭素粉末と均一に混合され、正極合剤内の電気抵抗を均一にするとともに、粉末間の結着力を強固にする、(4)二酸化マンガン粉末の粒径が小さいために、二酸化マンガンの表面積が大となり、反応面積が増大する、(5)各々の粉末の粒径が小さいために、正極合剤内の電解液の保持が改良される、などが考えられる。

なお、用いる二酸化マンガン粉末、炭素粉末、およびポリテトラフルオロエチレン粉末の粒径がそれぞれ 0.1 μm, 0.05 μm, 0.01 μm よりも小になると、これらの混合物を正極に充填す

(6)

ることが困難になる。すなわち、混合物のみかけ比重が小になるために、体積が大となり、充分な量を正極缶内に充填することができない。また、それとともに、混合物の結着力が弱く、充填圧力を高くしても、正極缶内でくずれてしまうという欠点がある。

負極活物質としての軽金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、あるいはこれらの合金などを用いることができるが、リチウムあるいはリチウムとアルミニウムの合金が負極活物質として最適である。

炭素粉末としては、アセチレンブラック、黒鉛などを用いることができる。なお、ポリテトラフルオロエチレンは必要に応じて混合するものであるが、これを正極合剤中に混合しない場合には、電池の製造工程中に正極がくずれるという欠点があるので、一般には混合した方がよい。

正極合剤として混合する二酸化マンガ粉末、炭素粉末、およびポリテトラフルオロエチレン粉

(7)

1, 2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルあるいはこれらの混合溶液が適する。

以下、本発明の実施例について記す。

実施例(1)：二酸化マンガ粉末の粒径の影響を調べるために、平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $70\ \mu\text{m}$ の5種の異なる粒径をもつ二酸化マンガ粉末を用いて電池を作り、放電特性を比較した。なお、二酸化マンガ粉末は $380 \pm 10^\circ\text{C}$ で加熱して脱水したものをを用いた。導電剤としては平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の炭素粉末を、また、結着剤としては平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粉末を用いた。二酸化マンガ粉末、炭素粉末、およびポリテトラフルオロエチレン粉末の配合割合は $85\ \text{wt}\%$, $8\ \text{wt}\%$, $7\ \text{wt}\%$ とした。

第1図に本発明で用いた電池の断面を示す。1が二酸化マンガ粉末、炭素粉末、およびポリテトラフルオロエチレン粉末からなる正極合剤で、電気容量として $150\ \text{mAh}$ に相当する量を充填し

(9)

特開昭55-49862(3)

末の配合割合は重量比でそれぞれ $65 \sim 95\%$, $20 \sim 3\%$, $15 \sim 2\%$ が適するが、とくに二酸化マンガ粉末 $80 \sim 93\%$ 、炭素粉末 $10 \sim 4\%$ 、ポリテトラフルオロエチレン粉末 $10 \sim 4\%$ の範囲が好適であり、この配合割合の時には 95% 以上の二酸化マンガ利用率が得られる。なお、ポリテトラフルオロエチレン粉末を混合しない場合には、二酸化マンガ粉末と炭素粉末の配合割合は重量比でそれぞれ $80 \sim 97\%$, $20 \sim 3\%$ が適するが、なかでも二酸化マンガ粉末 $90 \sim 96\%$ 、炭素粉末 $10 \sim 4\%$ が最適である。

二酸化マンガ粉末は、 250°C 以上の温度で加熱処理したものをを用いるのが好ましいが、とくに電池の保存寿命の点からは 350°C 以上の加熱が有効である。

非水電解液中の溶質である無機塩としては、負極活物質として用いられる軽金属の過塩素酸塩あるいはホウフツ化物が適するが、なかでも過塩素酸塩が好ましい。また、非水の有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、

(8)

である。2が一例としてリチウムを用いた負極活物質、3がプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンを体積比で1:1混合した溶媒に過塩素酸リチウムを $1\ \text{mol}/\ell$ 溶解した有機電解質を含浸させたポリプロピレン不織布からなるセパレータ、4がステンレス製正極缶、5が同じくステンレス製負極外蓋、6がポリプロピレン樹脂からなるガスケットである。

第2図に本実施例による各々の粒径を有する二酸化マンガ粉末を正極活物質として用いた電池の $3\ \text{k}\Omega$ 定抵抗放電特性を示す。図中の曲線Aは二酸化マンガ粉末の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ のもの、Bが $5\ \mu\text{m}$ のもの、Cが $30\ \mu\text{m}$ のもの、Dが $50\ \mu\text{m}$ のもの、Eが $70\ \mu\text{m}$ のものである。図から明らかなように、二酸化マンガ粉末の平均粒径が $0.1 \sim 3\ \mu\text{m}$ のもの間(曲線A~C)では、放電特性にほとんど差がなく、それより大の $50\ \mu\text{m}$, $70\ \mu\text{m}$ になると、放電特性が劣つてくることが判る。これは二酸化マンガ粉末の粒径が $30\ \mu\text{m}$ より大になると、粒子の内部が電気

(10)

化学的反應にあずからなくなるためと考えられる。
 実施例(2)：次に導電剤として用いる炭素粉末の粒径の影響について調べた。平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ 、 $40 \mu\text{m}$ の5種の異なる粒径を有する炭素粉末を用いた。二酸化マンガンは平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の粉末を、また、ポリテトラフルオロエチレンは平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の粉末を用い、他は実施例(1)と同様にして電池を作つた。第3図に本実施例による電池の $3 \text{ k}\Omega$ 定抵抗放電特性を示す。図中の曲線 F が平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の炭素粉末を、G が $1 \mu\text{m}$ のもの、H が $5 \mu\text{m}$ のもの、I が $20 \mu\text{m}$ のもの、J が $40 \mu\text{m}$ のものをを用いたときの放電特性である。図から、平均粒径 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ (曲線 F ~ H) の炭素粉末を用いたものの間では、放電特性にほとんど差が認められず、これらより粒径が大になると、放電特性が劣ることがわかる。これは、正極合剤中に炭素粉末が $8 \text{ wt}\%$ しかないので、炭素粉末の粒径が大になると、均一に合剤中に分散させるのに必要な量が不足し、正極合剤の内部抵抗が部分的に異なる

(11)

のを用いた放電特性である。図から平均粒径 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ (曲線 K ~ M) のものをを用いた電池の放電特性に差はほとんど認められないが、それ以上の粒径になると、放電特性が劣つてくることが判る。これは、大きな粒径のポリテトラフルオロエチレン粉末を用いると、正極合剤内にポリテトラフルオロエチレンのかたまりができ、電気的な抵抗が増大するためと思われる。

実施例(4)：ポリテトラフルオロエチレン粉末を混合しないで、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の二酸化マンガン粉末と、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の炭素粉末の混合物のみを用いて、実施例(1)と同様にして電池を作つた。二酸化マンガン粉末と炭素粉末の配合割合は重量比で $92:8$ とした。この電池の $3 \text{ k}\Omega$ 定抵抗放電特性を第5図に曲線 Q で示す。図中には比較のために、第2図の曲線 B と同じものを曲線 P で示した。

実施例(5)：平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の二酸化マンガンを 300°C で加熱処理した他は、前記実施例(1)とまったく同様にして電池を作つた。この電池の $3 \text{ k}\Omega$

(13)

るためではないかと思われる。なお、粒径が $20 \mu\text{m}$ より大の炭素粉末を多量に用いれば、正極合剤の内部抵抗を減少させることは可能であるが、この場合正極合剤の占める体積が増加する。したがつて、一定の容器内に多量に充填することはできず、電池のエネルギー密度が減少するという欠点が生じる。

実施例(3)：次に結着剤として用いるポリテトラフルオロエチレン粉末の粒径の影響についてしらべた。平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ の5種の異なるポリテトラフルオロエチレン粉末を用い、これに平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の二酸化マンガン粉末、および平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の炭素粉末を混合し、他は前記実施例(1)と同様にして電池を作つた。5種の異なる粒径を有するポリテトラフルオロエチレン粉末を用いた電池の $3 \text{ k}\Omega$ 定抵抗放電特性を第4図に示す。図中の曲線 K が平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粉末を、L が $1 \mu\text{m}$ のものを、M が $3 \mu\text{m}$ のものを、N が $10 \mu\text{m}$ のものを、O が $20 \mu\text{m}$ のものを

(12)

定抵抗放電特性を第6図に曲線 S で示す。図中には比較のために第2図の曲線 B と同じものを曲線 R で示している。なお、この電池を1年間保存した後 $3 \text{ k}\Omega$ の定抵抗放電特性をしらべた結果を第7図に曲線 U で示す。図中には、比較のために第2図の曲線 B で示した電池を1年間保存したものの $3 \text{ k}\Omega$ 定抵抗放電特性を曲線 T で示してある。本実施例による場合、保存特性が劣つていることが判る。

実施例(6)：以上までの実施例はすべて本発明に関するものであつたが、比較のために従来用いられていた平均粒径 $40 \mu\text{m}$ の二酸化マンガンを 300°C で加熱処理したものに、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の炭素粉末および平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン粉末を混合したものを正極合剤として、以下実施例(1)と同様にして電池を作つた。この電池の $3 \text{ k}\Omega$ 定抵抗放電特性を第8図に示す。明らかに本発明のものより劣つていることが判る。

以上述べたように本発明によれば、これまでの二酸化マンガンの利用率 70% 程度を大幅に向上

(14)

させ、ほぼ100%近くにすることができる。したがって、その工業的価値は極めて大であるといえる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いた電池の断面図、第2図は粒径の異なる二酸化マンガ粉末を用いた電池の放電特性図、第3図は粒径の異なる炭素粉末を用いた電池の放電特性図、第4図は粒径の異なるポリテトラフルオロエチレン粉末を用いた電池の放電特性図、第5図はポリテトラフルオロエチレン粉末を混合しない電池の放電特性図、第6図は二酸化マンガンの加熱温度を変えた場合の放電特性図、第7図は二酸化マンガンの加熱温度を変えた電池を1年間保存したのちの放電特性図、第8図は参考のために記した従来の電池の放電特性図である。

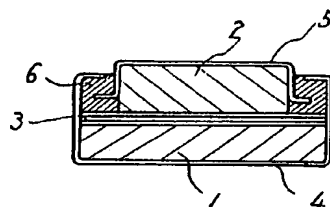
1…正極合剤、2…負極活物質、3…セパレータ、4…正極缶、5…負極外蓋、6…ガスケット。

代理人 弁理士 高橋明夫

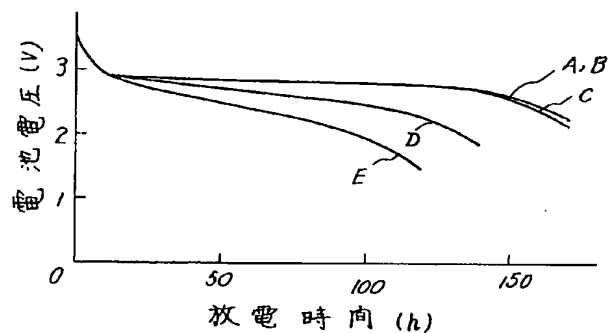


(15)

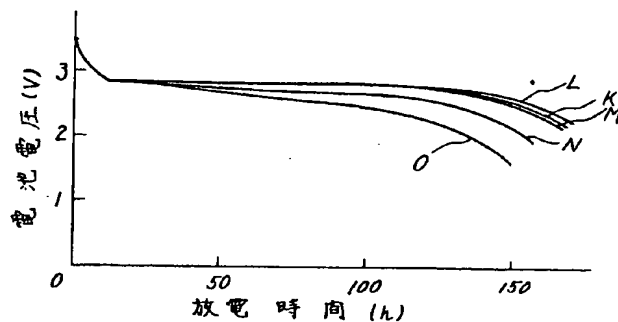
第1図



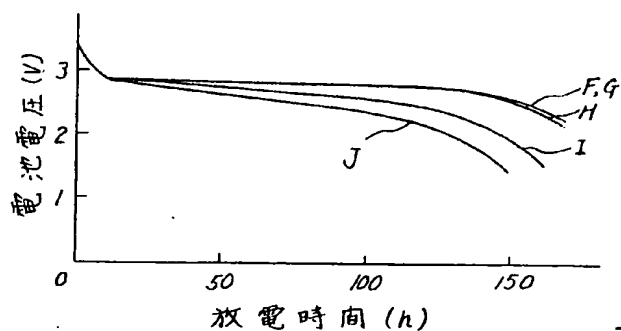
第2図



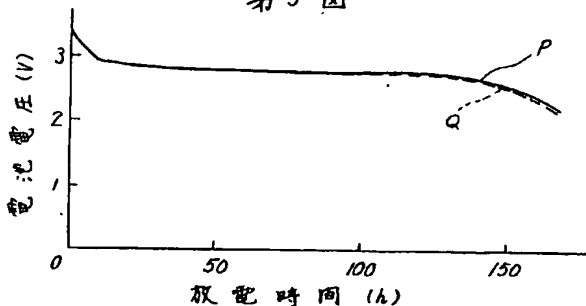
第4図



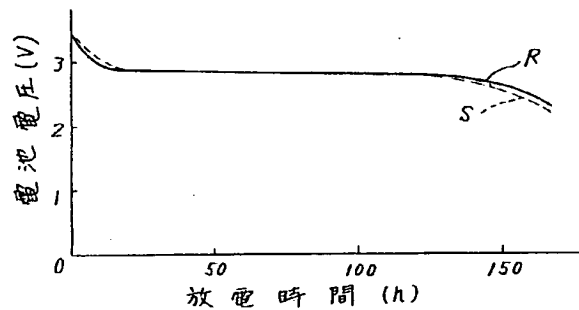
第3図



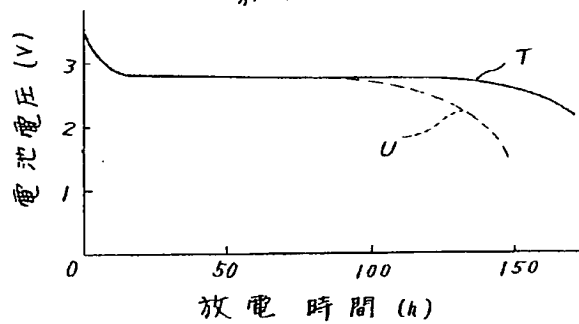
第5図



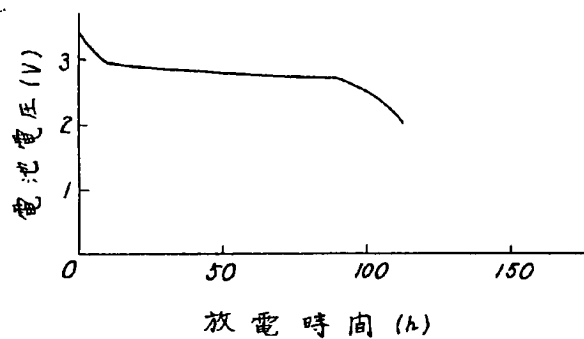
第6図



第7図



第8図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)